SU KALİTESİNİN HIZLI VE HASSAS TESPİTİ İÇİN GRAFEN/ZNO/POLİMER NANOKOMPOZİT ESASLI TAŞINABİLİR ELEKTRO KİMYASAL SENSÖR KİTİ

Rıfat Kolotoğlu
181405103

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran, 2020

SU KALİTESİNİN HIZLI VE HASSAS TESPİTİ İÇİN GRAFEN/ZNO/POLİMER NANOKOMPOZİT ESASLI TAŞINABİLİR ELEKTRO KİMYASAL SENSÖR KİTİ

Rıfat Kolotoğlu
181405103
Orcid: 0000-0002-0649-4385

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç.Dr. Nevin Taşaltın

İstanbul
Maltepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran, 2020



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

maltepe üniversitesi	LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI	Doküman No	FR-178
		İlk Yayın Tarihi	01.03.2018
		Revizyon Tarihi	23.01.2020
		Revizyon No	01
		Sayfa	1

12/06/2020

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bulguların sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilmeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; çalışmanın Maltepe Üniversitesinde kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" ile tarandığını ve öngörülen standartları karşıladığını beyan ederim.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.



Rıfat KOLOTOĞLU

Hazırlayan: Enstitü Sekreterliği	Onaylayan: Kalite Yönetim Koordinatörlüğü

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam boyunca tecrübesi, profesyonelliği, ilgisi, desteği ve anlayışı ile her daim yanımda olan çok kıymetli tez danışmanım Doç. Dr. Nevin Taşaltın' a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana tam destek veren ve olanak sağlayan değerli büyüğüm, sayın müdür yardımcım Abuzer Çiçek'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu günlere gelmem için büyük fedakarlıklarda bulunan, her daim sevgisini ve desteğini hissettiğim ve haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili anne babam Oya-Osman Kolotoğlu'na teşekkür ve minnetimi özellikle belirtmek isterim.

Bu sürecin her aşamasında bana olan güveni, sabrı ve anlayışıyla yanımda olan sevgili eşim Esin BAKAR Kolotoğlu'na en samimi duygularımla teşekkür ederim.

Rıfat Kolotoğlu

Haziran, 2020

ÖZ

SU KALİTESİNİN HIZLI VE HASSAS TESPİTİ İÇİN GRAFEN/ ZNO/POLİMER NANOKOMPOZİT ESASLI TAŞINABİLİR ELEKTROKİMYASAL SENSÖR KİTİ

Rıfat Kolotoğlu
Yüksek Lisans Tezi
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin Taşaltın
Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 2020

Sularda, su ekosistemlerini etkileyen pek çok çözünmüş kimyasal bileşik mevcuttur. Su kaynaklarımızın kirlenmesi sonucu su kaynaklarının içinde artan mikroorganizmalar, suyun kalitesini büyük oranda etkileyerek tüm canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Çevre kirliliğinde su kaynaklarının daha çok olumsuz etkilenmesine sanayi atıklarının su kaynaklarına karışmasının neden olduğu göz önünde bulundurulduğunda, su ekosistemlerinin en fazla kirlenme eğilimine sahip olan doğal kaynak olduğu gerçeği ile yüzleşilmektedir. Sonuç olarak, etrafımızı çevreleyen su kaynaklarının kalitesinin ölçümünün yapılabilmesi için tekrarlana bilir, kararlı ve hassas ölçümlerin yapılması gerekmektedir. Elektro kimyasal algılama yöntemiyle birlikte nano ölçekteki malzemelerin kullanılmasıyla oluşturulan sensör kitleri bu ölçümün yapılmasını mümkün kılmaktadır. Nano ölçekteki malzemeler fizikokimyasal özellikleri, yüksek yüzey alanları ve yüzey aktif madde fonksiyonel grupları nedeniyle sensör uygulamaları için ideal malzemelerdir. Ayrıca nano ölçekteki malzemeler mikro ölçekteki malzemelere göre daha yüksek çözünürlük ve çözünme özelliğine sahiptirler. Bu çalışma nano ölçekteki malzemelerin belirtilen özelliklerinden faydalanılarak suyun kalitesini belirlemek için grafen katkılı ZnO nanoprizma esaslı elektro kimyasal sensör kiti hazırlamayı amaçlamaktadır.

Anahtar Sözcükler: Sensör; Elektronik; Su Kalitesi; Grafen; Çinko Oksit; Polimer.

ABSTRACT

GRAPHENE/ZNO/POLYMER BASED PORTABLE ELECTROCHEMICAL SENSOR KIT FOR RAPID AND SENSITIVE DETERMINATION OF WATER QUALITY

Rıfat Kolotoğlu
Master Thesis
Department of Electrical-Electronics Engineering
Electrical-Electronics Engineering Programme
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Nevin Taşaltın
Maltepe University Graduate School, 2020

There are many dissolved chemical compounds in waters that affect water ecosystems. The microorganisms that increase in the water resources as a result of the contamination of our water resources greatly affect the quality of the water and pose a threat to all living things. Considering that water pollution caused by water resources is more adversely affected by environmental wastes, it is confronted with the fact that water ecosystems are the natural resources with the most pollution tendency. As a result, repeatable, stable, and sensitive measurements must be made in order to measure the quality of the water resources surrounding us. Sensor kits created by using nanoscale materials together with the electrochemical detection method make this measurement possible. The nanoscale materials are ideal materials for sensor applications due to their physicochemical properties, high surface areas, and surfactant functional groups. In addition, nanoscale materials have higher solubility and dissolution properties than microscale materials. This study aims to prepare a ZnO nanoprism based electrochemical sensor kit with a graphene additive to determine the quality of the water by using the specified properties of the materials in nanoscale.

Keywords: Sensor; Electronics; Water Quality; Graphene; Zinc Oxide; Polymer.

İÇİNDEKİLER

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ..... İİ
ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI ..... İİİ
TEŞEKKÜR ..... İV
ÖZ V
ABSTRACT ..... Vİ
İÇİNDEKİLER ..... Vİİ
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... Vİİİ
KISALTMALAR ..... İX
ÖZGEÇMİŞ X
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
1.1 Elektrokimyasal Sensörler 1
1.1.1. Elektrokimyasal Sensör Kavramı 1
1.1.2. Elektrokimyasal Sensör Elemanları 1
1.1.2.1. Elektrokimyasal Analizör (Potansiyostat) 1
1.1.2.2. Elektrotlar 2
1.1.3. Voltametri 3
1.2 Taşınabilir Bir Potansiyostatın Tasarımı 8
1.2.1 Autorange Akım-Gerilim Dönüştürücü 10
1.2.2 Kişisel Kullanıcı Arayüzü 12
1.2.3 Sd Hafıza Kartı 13
1.3 Nanomalzeme ve Özellikleri 14
1.4 Çinko Oksit (ZnO) 15
1.5 Grafen 18
1.6 Polimerler 20
BÖLÜM 2. GEREÇ VE YÖNTEM 22
2.1 Grafen/ZnO/Polimer yapılı (Grafen katkılı ZnO Nanoprizma) Algılayıcı Malzemenin Hazırlanması 23
2.2 Elektrokimyasal Sensörlerin Hazırlanması ve Sensör Ölçümleri 24
BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLAR 26
3.1 Grafen katkılı ZnO Nanoprizmaların Yapısal Analiz Bulguları ve Yorumları. 26
3.2 Hazırlanan Elektrokimyasal Sensörlerin Test Bulguları ve Yorumlar 27
BÖLÜM 4. SONUÇLAR 30
KAYNAKÇA 31

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostatın şematik gösterimi [2]. 2
Şekil 2. İdeal polarize ve ideal polarize olmayan elektrotlar için akım (I) - potansiyel (V) diyagramları [2]. 3
Şekil 3. Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [4]. 4
Şekil 4. (a) Elektrota uygulanan gerilimin zamana karşı grafiği; (b) Elde edilen akım (I) gerilim (V) eğrisi [4]. 5
Şekil 5. Tersinir bir reaksiyon için bir kare dalga voltamogramı [5]. 6
Şekil 6. Diferansiyel sinyal voltametri yönteminde uyarma sinyali ve elde edilen voltamogram [4]. 7
Şekil 7. Doğrusal taramalı voltametri yönteminde uyarma sinyali elde edilen voltamogram [6]. 8
Şekil 8. (Renkli çevrimiçi) Bağımsız sinyal üreteci ile taşınabilir bir potansiyostatın devre şeması [7]. 9
Şekil 9. Otomatik aralık akım-voltaj dönüşümündeki direnç seçim sürecinin şeması [7]. 12
Şekil 10. (Renkli çevrimiçi) PC'nin Labview çalışma arayüzü [1]. 13
Şekil 11. Örneklendirilmiş Nano Boyut Skalası [9]. 15
Şekil 12. ZnO kristal örgüsü [11]. 16
Şekil 13. Makro ölçekli ZnO ile nano ölçekli ZnO'nun enerji band aralığının değişimi [12]. 16
Şekil 14. ZnO'nun uygulama alanları [13]. 17
Şekil 15. ZnO'nun enerji bariyer modeli [13]. 18
Şekil 16. Grafenin yapısı [20]. 19
Şekil 17. Grafenin band yapısı [11]. 19
Şekil 18. Grafenin transistörde kullanımı [10]. 20
Şekil 19. Grafenin glikoz oksidaz ortamındaki elektrokimyasal davranışı [3]. 20
Şekil 20. (a) FR4 üzerine Kalay/Altın elektrotlara sahip elektrokimyasal dönüştürücü, (b) Grafen katkılı ZnO Nanoprizma film esaslı elektrokimyasal sensör. 24
Şekil 21. Tekstil sanayi atığı olarak literatürde bilinen reaktif boyaların 3 boyutlu yapıları ve özellikleri. 25
Şekil 22. Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların XRD analizi. 26
Şekil 23. (a) Grafen katkılı ZnO nanoprizmalarının SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi. 27
Şekil 24. (a) Ultra saf su içinde 100 ppm konsantrasyonlu reaktif kırmızı boya, reaktif sarı boya ve reaktif siyah boyanın I-V karakteristiği, ve (b) Ultra saf su içinde [25-100] ppm konsantrasyonlu reaktif kırmızı boyanın I-V karakteristiği. 28

KISALTMALAR

CPU :Central Processing Unit

MCU :Mikro İşlemci

SD :Memeory Card

ADC :Analog Dijital Çevirici

DAC :Dijital Analog Çevirici

SPI :Serial Perihpheral İnterface

XRD :X – Ray Diffraction

SEM :Scanning Electron Microscope

EDS :Enerji Dağılımı Spektrometresi

Ppm :Parts Per Million

EDX :Energy Dispersive X-Ray

USB :Universal Serial Bus

FAT16 :File Allocation Table16

LED :Light Emitting Diode

IBM :International Business Machines

ÖZGEÇMİŞ

Rıfat Kolotoğlu

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eğitim

Derece	*Yıl*	*Üniversite, Enstitü, Anabilim/Anasanat Dalı*
Y.Ls.	2020	Maltepe Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ls.	2010	Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Lise	2004	Mehmet Rıfat Evyap E.M.L. Elektronik Bölümü

İş/İstihdam

Yıl	*Görev*
2012 -	Vakıflar Bankası T.A.O. İnşaat İşleri Müdürlüğü Elk.-Elkt. Mühendisi

Mesleki Birlik/Dernek Üyelikleri

Yıl	*Kurum*
2017 -	Üye: Elektrik Mühendisleri Odası

Alınan Burs ve Ödüller

Yıl	*Burs/Ödül*

Yayınlar ve Diğer Bilimsel/Sanatsal Faaliyetler

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri ve yılı : İstanbul, 1985 Cinsiyet: E
Yabancı diller : İngilizce (orta) ;
e-posta : rifat.kolotoglu@vakifbank.com.tr

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1 Elektrokimyasal Sensörler

1.1.1. Elektrokimyasal Sensör Kavramı

Kimyasal bileşiklerin belirlenmesi ve ölçümü için artan taleplerin sonucu olarak iki farklı analitik cihaz teknolojisi ortaya çıkmıştır. Birincisi, kimyasal incelenmesinde kullanılan çok sayıda analiz biriminden oluşan cihaz sistemidir. İkincisi ise, kimyasal yapısı bilinen numunelerin incelenmesinde kimyasal numunelerin niteliği ve niceliği hakkında bilgi veren kimyasal sensörlerdir. Kimyasal sensörlerde, kimyasal analit, kimyasal analiti algılayacak olan sensör yapısındaki dönüştürücünün yüzeyine kaplı olan algılayıcı film yüzeyine önce absorblanır, sonra film tarafından absorblanır ve film içerisine difüze olur. Kimyasal analitin atomu, algılayıcı filmin atomuyla etkileşime girer ve algılayıcı filmin fiziksel özelliklerinde (elektriksel direnç, kapasitans, vb.) değişime sebep olur. Bu fiziksel değişim, dönüştürücü sayesinde elektrik sinyaline dönüştürülerek ölçülür [1].

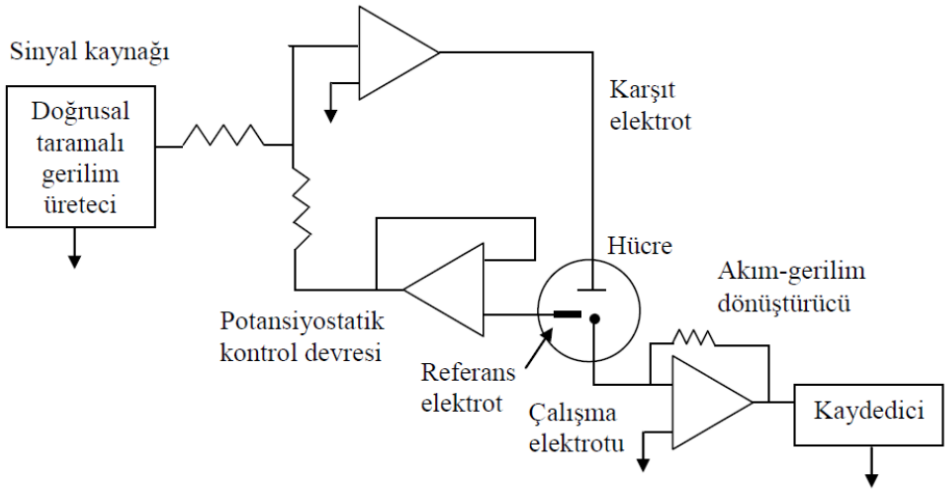
1.1.2. Elektrokimyasal Sensör Elemanları

Elektrokimyasal reaksiyonda, elektron transferi gerçekleşir. Algılanmak istenen kimyasal analit ile algılayıcı malzeme arasında elektrokimyasal bir reaksiyon oluşması ve bu sayede algılama sürecinin olması için bir elektrokimyasal dönüştürücü ile uyumlu çalışan potansiyostata ihtiyaç vardır.

1.1.2.1. Elektrokimyasal Analizör (Potansiyostat)

Analiz cihazı olan potansiyostat, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini belirleyen ve öncelikle potansiyel kontrollü elektrolizde kullanılmak üzere geliştirilen elektronik bir cihazdır. Potansiyostat, çalışma prensibi açısından incelendiğinde 4 ana bölümden oluşur. Sinyal üreteci, algılanmak istenen kimyasal analite karşı alternatif akım (ac) veya doğru akım (dc) uyarma sinyali üretir. Elektrota verilen ac veya dc uyarma sinyalinden etkilenen analit reaksiyonlar sonucunda analitik

bir sinyal üretir. Çoğunlukla, elektroanalitik uygulamalarda analitik sinyal elektrotlar aracılığıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım, sinyal işlem ünitesine girer ve düşük güçteyse yükseltici ile güçlendirilerek diğer işlemler için uygun hale getirilir. Elektroanalitik sistemlerde, kullanılan potansiyostata sinyal üretecinden gelen sinyal, potansiyostatik devreye aktarılır [2-3].



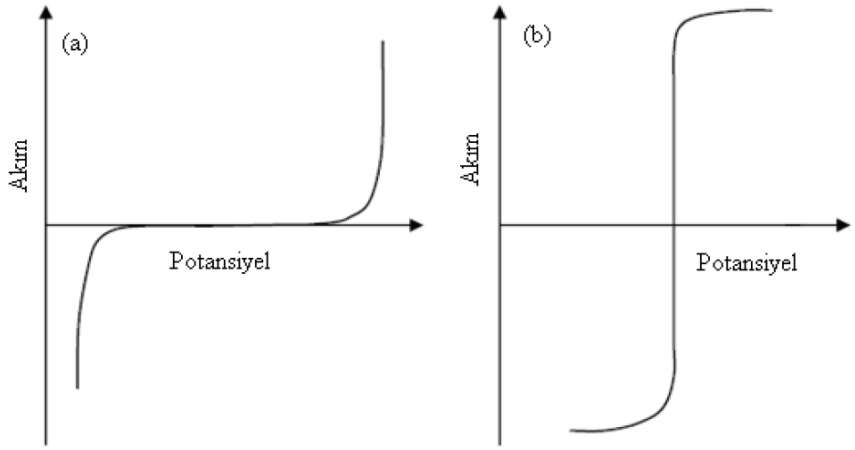
Şekil 1. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostatın şematik gösterimi [2].

1.1.2.2. Elektrotlar

Voltametride yapılan çalışmalar üçlü elektrot ile yapılmaktadır. Bu elektrotlardan birincisi, ölçüm sırasında potansiyeli değiştirebilen çalışma elektrotudur. İkincisi, ölçüm sırasında potansiyeli değişmeyen referans elektrotudur. Üçüncü elektrot ise, yardımcı yada karşıt elektrot olarak tanımlanır [3].

Çalışma elektrotunun potansiyelini tespit etmek için potansiyostat ile potansiyeli referans için alınan elektrotlar, referans elektrot olarak tanımlanır. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin kesin olarak tespit edilebilmesi, sensör test sisteminin elektriksel bağlantılarındaki ve algılanmak istenen analit içindeki potansiyel belirsizliğinin ortadan kaldırılabilmesi için referans elektrot kullanılır. Şekil 2'de polarize ve polarize olmayan elektrotlar için ideal olan akım (I) – potansiyel (V) diyagramları gösterilmektedir. İdeal bir referans elektrotta aranan özellikler, sıcaklıktaki değişimleri potansiyelinde oluşacak bir histeresis olarak tepki vermesi, potansiyelinin

işlem süresince değişmemesi, tersinir olması ve Nerst eşitliklerine uygun olmasıdır [2-3].



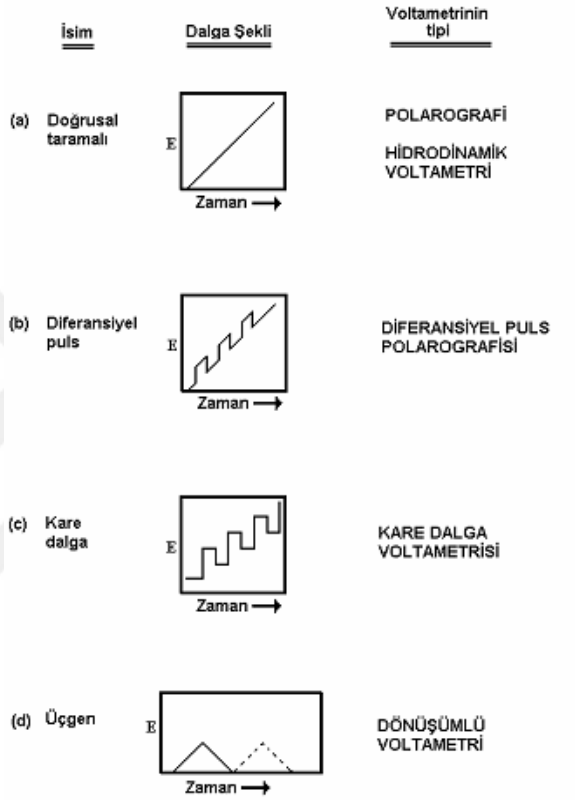
Şekil 2. İdeal polarize ve ideal polarize olmayan elektrotlar için akım (I) - potansiyel (V) diyagramları [2].

Karşıt elektrot, potansiyostatik sistemde çalışma elektrotundaki faradayik süreci dengelemek için zıt yönde elektron geçişini sağlar. Karşıt elektrotta analitin kimyasal yapısının sebep olduğu zayıf bir akım gözlenmesine rağmen çalışma elektrotundaki sürece etki etmez. Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal sürecin gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrotunun yüzey alanı küçük ve minimum seviyede elektroaktif analit reaksiyona girmesinin nedeni polarlanabilmesi içindir. Çalışma elektrotu, Civa (Hg) esaslı, katı, modifiye ve dönen elektrotlar olarak sınıflandırılır. Ayrıca her bir elektrotun potansiyel çalışma frekansı farklıdır ve bu çalışma frekansı elektrotun türüne bağlıdır [2-3].

1.1.3. Voltametri

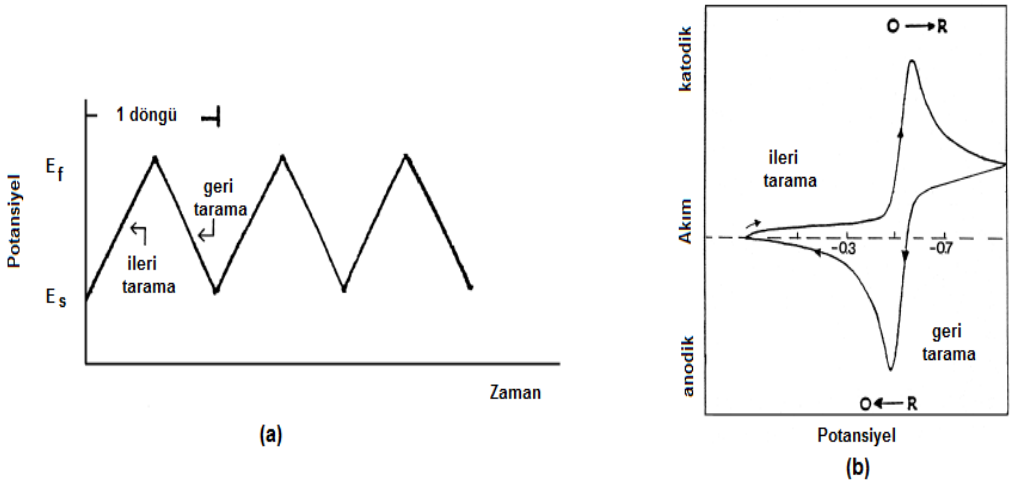
Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarizasyonunun sağlandığı ortamda, verilen potansiyelin bir değişken olarak akımının ölçülmesinden yararlanılarak, analit hakkında bilgi kazanılmasını sağlayan yöntemlerin tümüne verilen isimdir. Verilen potansiyelin hesaplanan akım değerine karşı elde edilen grafik ise voltamogram olarak tanımlanır [3-4].

Çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanı milimetrekare ile mikrometrekare arasında olan elektrotlardır. Kimyasal bir bileşiğe ayarlanabilir bir potansiyel uyarma sinyali verilirse, kimyasal bileşik yapısındaki elektron transferleri sayesinde uygulanan uyarma sinyalinin özelliğine bağlı olarak bir akım oluşur. Voltametride kullanılan dört uyarma sinyali vardır. Bunlar; doğrusal taramalı, kare dalga, üçgen dalga ve diferansiyel sinyallerdir [4-5].



Şekil 3. Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [4].

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal sensörlerde en yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemdir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının dönüşümlü voltametri ölçümleri sayesinde belirlenmesiyle analiti algılama sürecinin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenir [4-5].



Şekil 4. (a) Elektrota uygulanan gerilimin zamana karşı grafiği; (b) Elde edilen akım (I) gerilim (V) eğrisi [4].

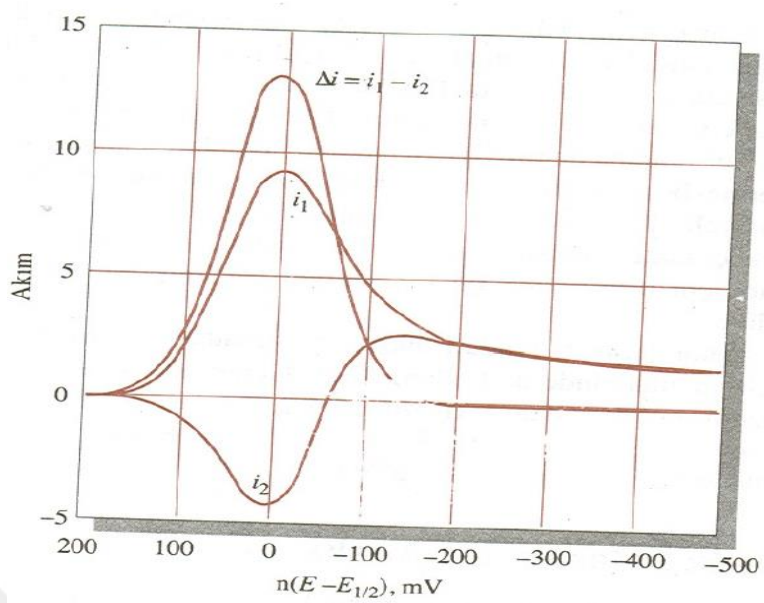
Dönüşümlü voltamogramda indirgenme ve yükseltgenme arasındaki gerilim farkı ΔE_p ile gösterilir.

$$\Delta Ep = \frac{57}{n}\ mV$$

ΔE_p bu değere ne kadar yakınsa, tepkime reversible (tersinir); ne kadar uzaksa irreversible (tersinmez) olarak tanımlanır [4].

Kare dalga voltametri, çok hızlı ve hassas bir sinyal voltametri yöntemidir. Voltamogram 10 ms'den daha kısa bir sürede meydana gelir. Şekil 3c'de, Şekil 3b'deki puls'un Şekil 3a'daki basamak sinyalinin üstüne bindirilmesiyle meydana gelen uyarma sinyali verilmiştir. Bu yöntemde, her bir basamağın uzunluğu ve sinyal sıklığı aynıdır. Potansiyel basamağı (ΔE_s) 10 mV ve sinyal büyüklüğü $2E_{sw}$ 50 mV değerlerindedir [5].

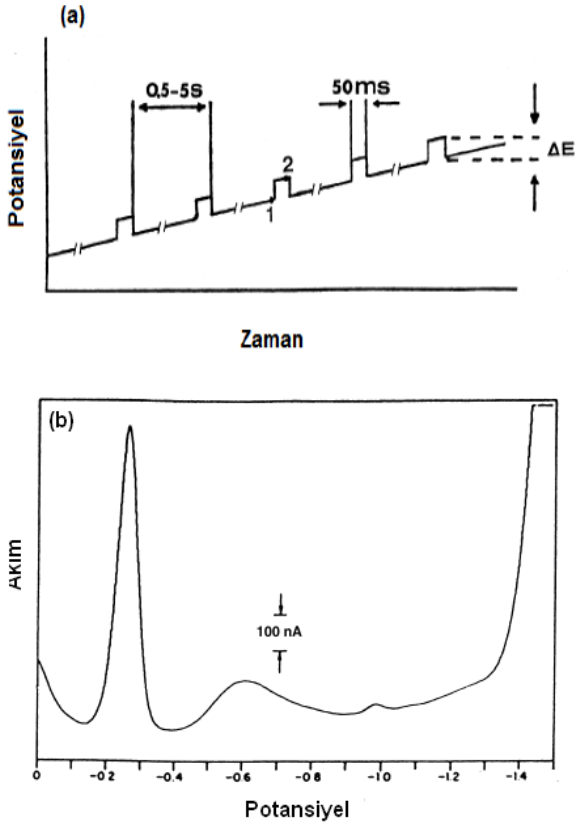
Tersinir bir indirgemede sinyal büyüklüğü ileri tarama esnasında meydana gelen algılayıcı malzemenin geri tarama esnasında yükseltgenmesine neden olacak kadar büyüktür. Şekil 5'de ileri sinyal katodik akımı (i_1) geri sinyal de anodik akımı (i_2) ifade eder. Kare dalga voltamogramları oluşturmak için bu akımlar farkı akım grafiğine aktarılır. Meydana gelen fark, konsantrasyonla doğru orantılıdır [5].



Şekil 5. Tersinir bir reaksiyon için bir kare dalga voltamogramı [5].

Diferansiyel sinyal voltametri yöntemiyle, yarı-dalga potansiyelleri 0,04-0,05 V seviyesine kadar birbirinden değişik analitler de dahil olmak üzere birbirlerinden bağımsız değerlerde maksimum tepe değerleri elde edilebilir. Çok duyarlı ve tespit sınırı 10^{-7}- 10^{-8} m arasında olan bir yöntemdir [4].

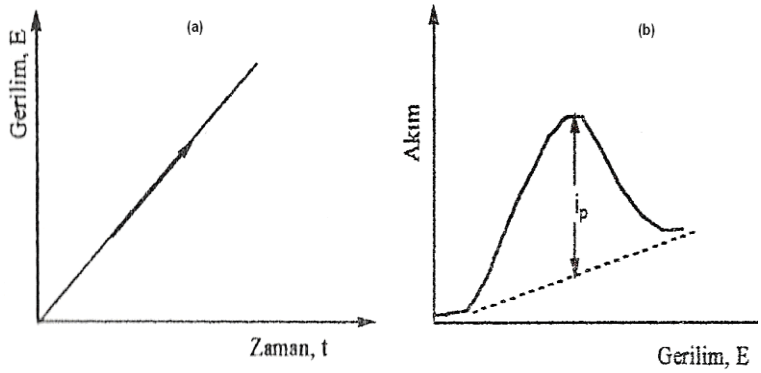
Gerilim sinyali ilk başladığında, analit üzerinde yük artması nedeniyle faradayik olmayan akımda da dalgalanma oluşur. Süreç ilerledikçe akımda azalma olur ve yüzey alanının minimum seviyede farklılaşması analitin varlığının bitmesine doğru sıfıra yaklaşır. Bu nedenle, akımı bu anda belirlemek suretiyle faradayik olmayan akım büyük ölçüde zayıflatılır ve sinyal/parazit oranı artış gösterir. Bu sayede, sensörün duyarlılığı da artmış olur [4].



Şekil 6. Diferansiyel sinyal voltametri yönteminde uyarma sinyali ve elde edilen voltamogram [4].

Doğrusal-taramalı voltametride ise, yapısında elektroaktif analitin olduğu bir çalışma elektrotuyla karşılaştırma elektrotu arasına süreçte doğrusal biçimde farklılık gösteren bir gerilim sinyali uygulanır ve sürecin devamında çalışma elektrotuyla karşıt elektrot arasında meydana gelen akım tespit edilir. Tespit edilen akım-gerilim sonuç eğrisine "doğrusal voltamogram" denir.

Doğrusal-taramalı voltametri yönteminde, önemli bir değişken olan gerilim tarama süresi, 0,01-1,00 V/s değerleri arasında istenilen değere ayarlanabilmektedir. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim, elektroaktif analitin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine geldiğinde elektrot yüzeyine kaplı olan algılayıcı malzemenin içinden geçen akımın artmasına neden olur. Bu proses, elektrotla kaplı olan algılayıcı malzemenin üzeri ile analit arasında bir yoğunlaşma nüansı kurar. Analitten elektrot yüzeyinde kaplı olan algılayıcı malzemenin yüzeyine difizyonla kütle transferi başlar. Difüzyonla kütle transferi, elektron transferi sürecinin hızıyla kıyaslanamayacağından, akımda üstel bir azalma görünür ve bir tepe değer gözlenir[6].



Şekil 7. Doğrusal taramalı voltametri yönteminde uyarma sinyali elde edilen voltamogram [6].

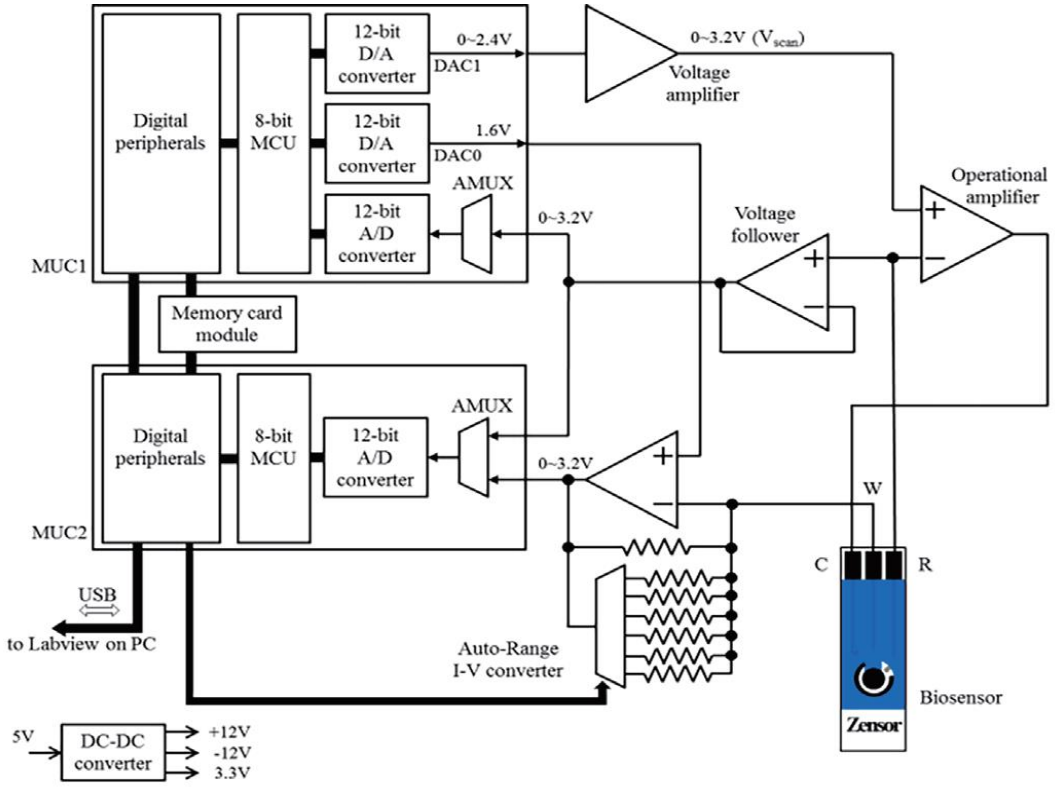
1.2 Taşınabilir Bir Potansiyostatın Tasarımı

Mobil bir potansiyostatın devre yapısı Şekil 8'de gösterilmektedir. Tavsiye edilen potansiyostat temel olarak iki adet düzensiz sinyal mikroişlemcisi C8051F005 (MCU1 ve MCU2), bir voltaj yükselteci, bir auto-range akım-voltaj çeviricisi, bir voltaj izleyicisi, bir operasyonel yükseltici, bir DC-DC güç çevirici ve bir emniyetli dijital (SD) hafıza kartı kullanılarak tasarlanmıştır. C8051F005 mikroişlemcisinin maliyetinin 7.5$, önerilen potansiyostatın maliyeti ise 25$ 'dır. 3000$ 'dan fazla olan ticari bir potansiyostatın maliyeti ile karşılaştırıldığında, önerilen potansiyostat çok daha ucuzdur [7].

Şekil 8'de, PC ile MCU2 arasında bir bağlantı kurmak için USB arabirimi kullanılır. MCU1, potansiyostatın deneysel değişkenleri SD hafıza birimine kaydedildikten sonra 12-bit dijital-analog çevirici (DAC) yardımıyla istenen sinyal dalga biçimini oluşturmak için kullanılır. DAC'nin sinyal aralığı olan 0–2,4 V, potansiyostatın tarama mesafesini arttırmak için voltaj yükselteci tarafından 0–3,2 V'a yükseltilecektir. Deney esnasında, mikrodenetleyici potansiyostatı kontrol eder. Güç kaynağı olarak bir USB şarj cihazı kullanılabilir ve bu sayede AC güç üretecine ihtiyaç olmaz. Bu tasarım modeli, özgün eylemin mobiliteseni ve yeteneğini büyük ölçüde artırmasını sağlar [7].

Potansiyostatta, çalışma ve karşı elektrotlar arasındaki çözelti içinden akan akımı ölçmek için bir transimpedans amplifikatörü ve bir dizi direnç (10 MΩ, 1 MΩ,

100 kΩ, 10 kΩ, 1 kΩ, ve 100 Ω) içeren otomatik voltaj akım-voltaj dönüştürücü kullanılır. Bu akım-voltaj dönüştürücü, mikroişlemci sayesinde sensörün akım aralığını ± 160 nA'dan ± 16 mA'e otomatik şekilde çevirmek için direnç değerinde değişiklik yapabildiği için tercih edilir. Direnç değerlerinin uyumsuzluğunu dikkate almak için LabVIEW'de farklı dirençlerden dönüştürülen ölçülen akımları düzeltmek için bir kalibrasyon tablosu programlanmıştır. Bu kalibrasyon tablosu, döngüsel voltametri analizi yapmak için biyosensör elektrotları gibi davranan farklı hassasiyet direnç değerleri kullanılarak oluşturulur [7].



Şekil 8. (Renkli çevrimiçi) Bağımsız sinyal üreteci ile taşınabilir bir potansiyostatın devre şeması [7].

C8051F005 çipi, 12 bit DAC'ler, 12 bit analog-dijital çeviriciler (ADC'ler) ve dijital çevre birimleri ile 8051 tabanlı bir CPU'dur. C8051F005 çipinin yeteneklerine bakıldığında, DAC'nin çıkış aralığı 0-2,4 V ile sınırlıdır ve bundan dolayı DAC yanlızca pozitif potansiyel oluşturur. Döngüsel voltametrinin işlevini gerçekleştirmek için, potansiyostatın hem ileri hem de geri yönde bir tarama potansiyeli oluşturması gerekir. Böylece, sırasıyla 0 ve 3,2 V arasında bir tarama potansiyeli ve 1,6 V ofset potansiyeli

üretmek için iki adet 12 bit DAC, DAC1 ve DAC0 kullanılır. Çalışma elektrotunun (VW) potansiyeli, operasyonel amplifikatörün sanal "toprak" düğümündeki 1,6 V'luk voltaj tarafından ayarlanır. Öncesinde hazırlanmış tarama potansiyeli esasında, mikroişlemci üçgen bir sinyal oluşturur ve sonrasında DAC1 bu sinyali 0 ile 2.4 V arasında üçgen bir analog gerilime çevirir. Bununla birlikte, bu voltaj ayar voltajı (Vset) olarak kullanılan 0 ile 3,2 V'a arttırılacaktır. İşlemsel yükselteç, referans elektrodun (VR) potansiyelinin ayar voltajına (V_{set}) denk olma potansiyelini negatif geri besleme çevrimi ile kontrol eder. Bu mantıkla, VWR tarama gerilimi [-1.6, 1.6] V aralığında oluşacaktır [7].

Tavsiye edilen potansiyostatın dizayn ayrıntıları aşağıdaki gibi açıklanmaktadır: programlanabilir tarama potansiyellerinin (VWR) aralığı 1 mV çözünürlük altında −1,6 ile 1,6 V arasındadır, minimum programlanabilir tarama hızı 5 mV / s'dir ve ölçülen akım (IWC) 8 µA çözünürlükte ± 16 mA ila 80 pA çözünürlükte ± 160 nA arasındadır [7].

Tarama hızı,

$$SR = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \qquad (1.1)$$

Burada ΔV, tarama potansiyeli adımıdır ve ΔT, iki komşu potansiyel arasındaki zaman adımıdır. Denk. (1.1), tarama potansiyelleri adımının minimum değeri 1 mV'dir ve minimum ΔT, MCU'da yaklaşık 2 ms olan DAC ve ADC'nin çalışma hızı ile sınırlı olacaktır. Bu nedenle, önerilen potansiyostattaki minimum programlanabilir tarama hızı 5 mV / s olarak ayarlanır [7].

1.2.1 Autorange Akım-Gerilim Dönüştürücü

Potansiyostatta, biyosensörün akımını ölçmek için otomatik aralık akım-voltaj dönüştürücü kullanılır. Direnç gruplarında makul bir direnç değeri bulmak için sıralı bir arama algoritması, akımdan voltaja transformasyon için makul direnci tespit etmek için kullanılır. Şekil 9, direnç seçim sürecinin akış şemasını göstermektedir. Sıralı arama algoritması temelinde, ilk önce 100 Ω direnç değeri seçilir ve daha sonra dönüştürülen

voltaj MCU2'de ch-4 ADC kullanılarak ölçülür. Ölçülen voltaj, 1.44 <Vch4 <1.76 aralığında bulunup bulunmadığının tespiti için kontrol edilir [7].

$$1.44 < Vch4 < 1.76 \qquad (1.2)$$

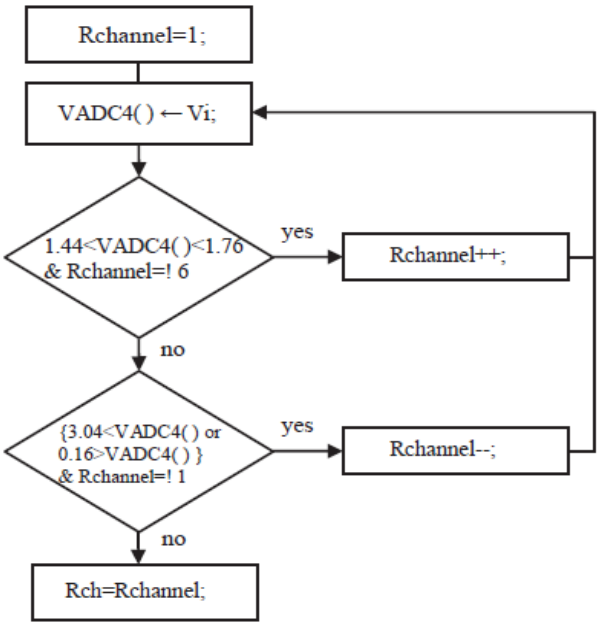
Dönüştürülen voltaj Denklem (1.2) aralığındaysa (sunulan direnç değerinin kullanılamayacak kadar küçük olduğu anlamına gelir), bu durumda direnç değeri on kat büyütülür. Yukarıdaki prosedür, dönüştürülen voltaj aralığı Denklem (1.3) 'ün koşulunu karşılayana veya direnç değerleri 10 MΩ değerine ulaşana kadar sürdürülecektir[7].

$$V_{ch4} < 1.44 \text{ or } V_{ch4} > 1.76 \qquad (1.3)$$

Uygun bir direnç değeri bulunduğunda, direnç değeri kaydedilir ve akım-gerilim dönüşümünün bir sonraki döngüsüne gönderilir. Yeni dönüşüm döngüsünde, biyosensör akımının varyasyonuna göre, önceki dönüşüm direnci mevcut akım dönüşümü için uygun olmayabilir. Bu nedenle, Denklem (1.2) 'nin durumu karşılandığında dönüşüm direnci daha büyük bir direnç değerine veya Denklem (1.4)' ün durumu karşılandığında daha düşük bir direnç değerine sahip olacak şekilde değiştirilecektir [7].

$$V_{ch4} > 3.04 \text{ or } V_{ch4} < 0.16 \qquad (1.4)$$

Direnç seçim işlemi tamamlandıktan sonra, Şekil 10'da gösterildiği gibi, Rch, akım-voltaj dönüşümünü gerçekleştirmek için seçilen uygun direnci temsil edecektir [7].



Şekil 9. Otomatik aralık akım-voltaj dönüşümündeki direnç seçim sürecinin şeması [7].

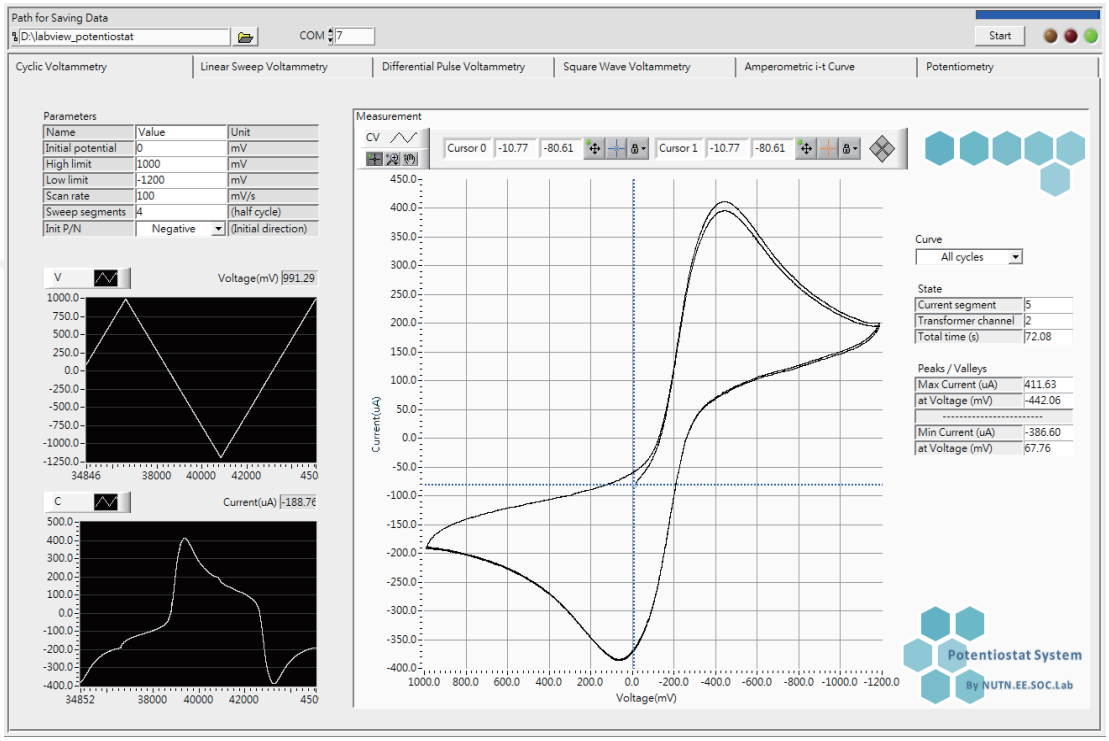
1.2.2 Kişisel Kullanıcı Arayüzü

Deney, LabVIEW yazılımını çalıştıran bir Pc tarafından USB arabirimi bağlantısı ile kontrol edilir. Kişisel kullanıcı arayüzü Şekil 10'da gösterilmektedir. Şekil 10'da elektrokimyasal analiz fonksiyonları, sıklık voltametrisi, doğrusal tarama voltametrisi, diferansiyel nabız voltametrisi, amperometri ve potansiyometreyi gösterir. LabVIEW yazılımında üzerindeki döngüsel voltametri seçeneği sayesinde, gerçek zamanlı hücre potansiyeli, gerçek zamanlı sensör akımı, deneysel değişken ayar tablosu ve voltammogram şeması gösterilebilir. Araştırmacı deney öncesinde, tarama aralığı ("başlangıç" ve "son" tercihleri yapılmalı), tarama hızı ve tarama döngüleri vb. deneysel değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Tarama hızı, çıkış voltajındaki artış miktarı ("adımlar" olarak tanımlanır) ve her bir adım için belirlenen saniye miktarı ile bulunur [7].

Deney süresince, deney prosedürünü LabVIEW yazılımı sayesinde kontrol edilir ve ölçülen veriler potansiyostat sayesinde alınır. LabVIEW yazılımı döngüsel voltammogramı çizmeden önce, potansiyostat sayesinde alınan akım sinyalini

iyileştirmek için dijital bir 'ağırlıklı ortalama alma filtresi' kullanılır [7]. Ağırlıklı ortalama filtrenin algoritması şu şekilde ifade edilir:

$$Y(t) = \frac{[(L-1)x\ Y\ (t-1)]\ x\ X\ (t)}{L} \qquad (1.5)$$



Şekil 10. (Renkli çevrimiçi) PC'nin Labview çalışma arayüzü [7].

Denklem (1.5), X (t) yeni giriş örneğinin değeri, Y (t − 1) önceki çıkışın değeri, Y (t) mevcut çıkışın değeri ve L (15 inç sistemimiz) filtre ayarının ağırlıklı faktörüdür [7].

1.2.3 Sd Hafıza Kartı

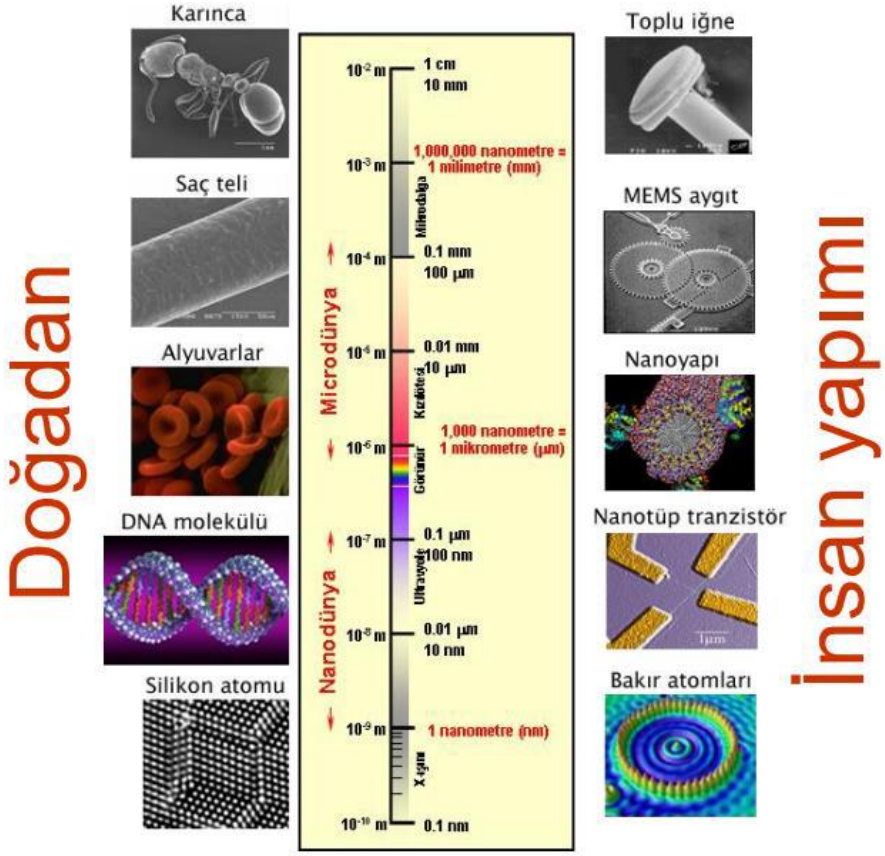
SD hafıza kartı, potansiyostatın deneysel değişkenlerini depolamak için kullanılır. SD hafıza kartında alternatifli olarak iki adet iletişim protokolü mevcuttur: SD ve seri çevresel arayüz (SPI). Bellek kartının mikrodenetleyici ile iletişim kurması için C8051F005'in yerleşik iletişim protokollerinden biri olan SPI iletişim protokolü, tasarım çabasını en aza indirgemek için kullanılır. SPI arabirimi iletişimi, SD bellek

kartındaki CS, CLK, DataIn ve DataOut sinyallerinin C8051F005'in SPI arabirimi ile iletişim kurmasıyla gerçekleşir. Mikrodenetleyici ve hafıza birimi (SD) arasındaki bağlantı mikrodenetleyici (MCU2) tarafından kontrol edilir. FAT16 biçimi, elde edilen verileri SD kartta depolamasında kullanılır. Her deneyin ölçülen verileri bir metin dosyasında saklanır ve deney diyagramını çizmek için bir bilgisayar kullanılarak alınabilir ve analiz edilebilir [7].

1.3 Nanomalzeme ve Özellikleri

Nano sözcük olarak, fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda biri demektir. Nano boyutlu malzemeler, 10^{-9} m boyutlu malzemelerdir. Nanomalzemeler ikiye ayrılır: Doğada normal şartlarda oluşan nanomalzemeler ve yapay olarak sentezlenen nanomalzemeler.

Nanoteknoloji, malzemelerin moleküler ölçülerde kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu sayede; malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri kontrol edilebilir hale gelmektedir. Nanoteknoloji, özellikle elektronik ve yarı-iletken teknolojilerinde, nanotüplerden nanoparçacıklara, katalizörlerden akıllı moleküllere kadar farklı morfolojilere sahip olabildikleri için, yüzey kaplamalarından, boyalara, mikrocerrahiden nano-robotlara kadar çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Dünya ekonomisinde etkisi olan nanoteknolojinin gün geçtikçe hayatımızdaki önemi ve yeri artmaktadır [8].

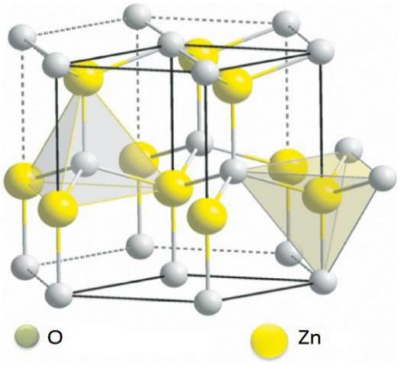


Şekil 11. Örneklendirilmiş Nano Boyut Skalası [9].

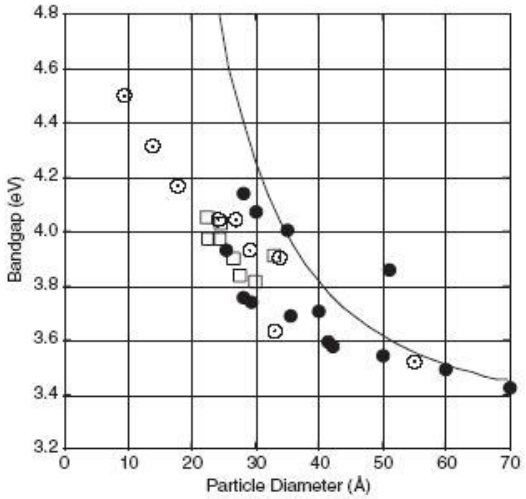
1.4 Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), Çinko (Zn) elementinin periyodik tabloda II B grubunda bulunan metalik bir oksit bileşiğidir. ZnO, yarı-iletken özelliğe sahiptir. ZnO hegzagonal veya kübik yapıda kristallenim gösterir. ZnO, normal şartlarda hegzagonel kristal yapısındayken, yüksek basınçlı ortamda kübik kristal yapısına sahip olur. ZnO kristalin örgü yapısı Şekil 12'de gösterilmektedir [10-11].

ZnO, hacimsel boyut olarak değişim gösterdiğinde, parçacık boyut ve parçacık morfolojisindeki değişimle birlikte farklılık göstermektedir. Buna "Kuantum Boyut Etkisi" denir. Şekil 13'de, makro ölçekli ZnO' nun enerji band aralığının (3.4 eV), nano ölçekli olan bir boyutlu (1D) ZnO yapısına dönüştürüldüğünde değiştiğini göstermektedir [12].

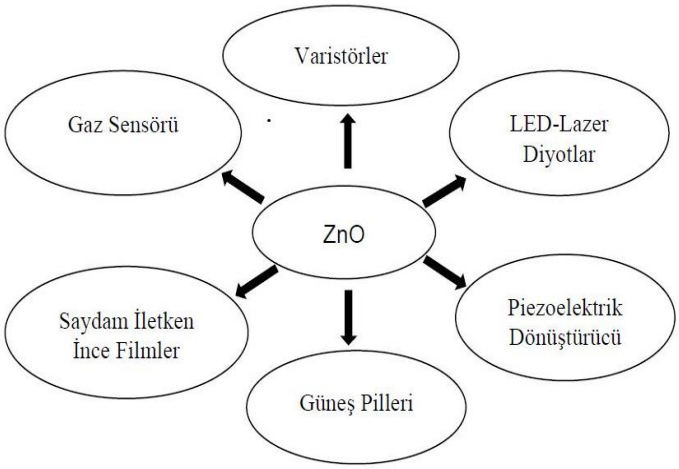


Şekil 12. ZnO kristal örgüsü [11].



Şekil 13. Makro ölçekli ZnO ile nano ölçekli ZnO'nun enerji band aralığının değişimi [12].

ZnO elektriksel, piezoelektrik, optik, manyetik ve kimyasal gibi pek çok özelliğe sahip olduğu için çok geniş uygulama alanlarına sahiptir.



Şekil 14. ZnO'nun uygulama alanları [13].

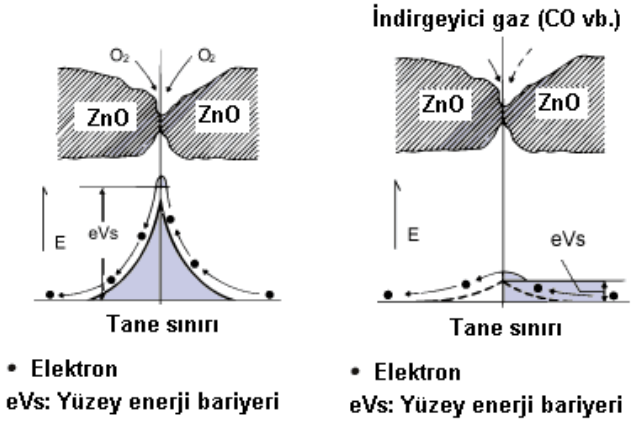
ZnO yarı-iletken teknolojinde ince film yapılarda önemli bir yere sahiptir. ZnO bir yarı-iletken malzeme olarak, 60 meV yüksek eksiton bağlanma enerjisine ve 3.37 eV doğrudan geçişli enerji band aralığına sahip olduğundan, güneş hücrelerinde kullanılmaktadır [14].

Ayrıca, ZnO'nun yüksek kırılma indisine sahip olması, optik geçirgenlik gerektiren kaplamalarda ve fotodedektörlerde kullanılmasını sağlamaktadır. Alüminyum (Al) ile katkılanan ZnO ince filmler, ışık yayan diyotlarda (LED) kullanılmaktadır [2].

ZnO kullanılarak yapılan varistörler edindikleri doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) yeteneği sayesinde elektronik devreleri ve devre parçalarını anlık voltaj (V) değişimlerinden olumsuz etkilenmemelerini sağlamaktadır. Doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği varistörün değişiklik gösteren voltaj değerlerine paralel olarak farklı direnç değerlerini ortaya koymasıdır ve kritik voltaj sınırı geçildiğinde, varistörün gösterdiği direncin kayda değer bir bölümünü azaltarak meydana gelen yüksek akımın kendi üzerinden transferini sağlayarak devrenin bütününün güvenliğini sağlar [15].

ZnO, lazer teknolojisinde kullanılan Galyum Nitrat (GaN) ile benzer kristal yapılı olması sayesinde lazer teknolojisinde alternatif bir malzeme olarak kullanılmaktadır. ZnO, GaN'e kıyasla yüksek uyarım enerjisine (60 meV) ve kuvvetli bir bağ yapısına sahiptir. ZnO, tetrahedral özelliğe sahip olması ve O ve Zn atomlarının birbirlerine yakın olan konumları valans bandındaki taşıyıcıklıklarını kolaylaştırmaktadır. Bu sayede, lazer için istenilen ışıma değeri daha düşük enerjiyle kazanılabilmektedir [16].

Ayrıca, ZnO yüzeyine bazı kimyasalların veya gaz moleküllerinin önce absorbsiyonu sonra absorbsiyonundan sonra kimyasalların veya gazın molekülünün atomlarına ayrışıp ZnO içine difuze olmasını takiben ZnO kristaline yerleşmesinden dolayı ZnO'nun elektriksel direncinde değişim olduğu literatürdeki pek çok yayında bildirilmiştir [17].

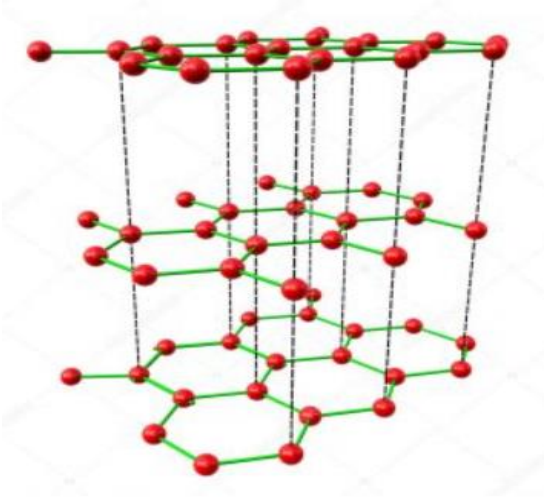


Şekil 15. ZnO'nun enerji bariyer modeli [13].

ZnO atmosferde bulundurulduğunda oksijen (O_2) gaz molekülleri ZnO yüzeyine absorbe olur, ZnO oksijenden bir elektron alır ve bu nedenle bir enerji bariyeri oluşur. ZnO, yanıcı bir gaz ortamında bulunduğunda, ZnO'nun yüzeyine absorbe olan iyonik oksijen molekülleri kaybolur, ZnO'ya elektron geçişi olur, enerji bariyeri sönümlenir ve ZnO'nun elektriksel direnci azalır. ZnO'nun direncindeki bu değişim, ZnO'nun yanıcı gaza duyarlı olduğunun göstergesidir. ZnO, yanıcı gaz sensörü olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [18-19].

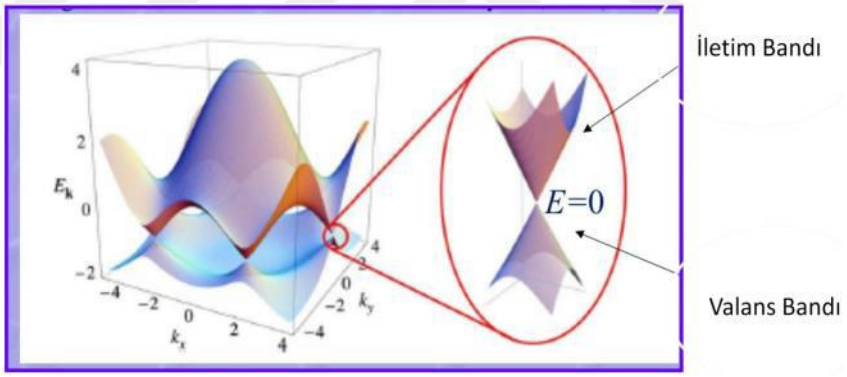
1.5 Grafen

Grafen, sp^2 hibritli bal peteği görünümünde ve karbon (C) elementi atomlarından oluşan grafitin tek tabakalı oluşumu olup, 2 boyutlu (2D) kristal yapıya sahiptir. Grafenin, kimyasal özellikleri gözönüne alındığında yüksek kimyasal aktiviteye sahip olmadığı için kararlı bir malzeme olduğu bildirilmiştir [10].



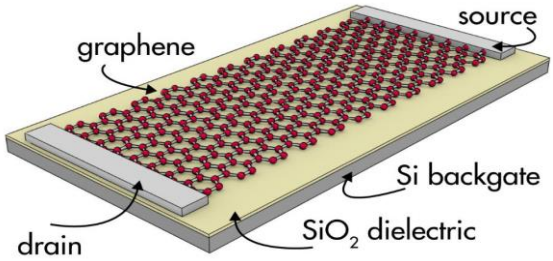
Şekil 16. Grafenin yapısı [20].

Grafen, yapısının bal peteği şeklinde olması sebebiyle, enerji-momentum özellikleri birçok malzemeden farklıdır. Şekil 17'de grafenin band yapısı verilmiştir[4, 11-12].



Şekil 17. Grafenin band yapısı [11].

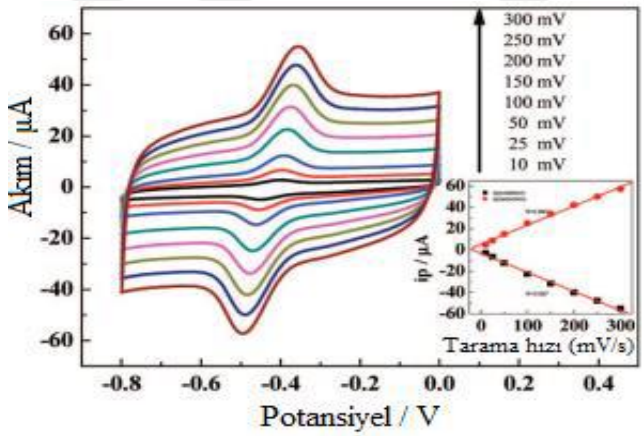
Grafen, yüksek yük taşıma özelliğine ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu için transistör üretiminde kullanılmaktadır. Grafenin nanoboyutlu oluşu, transistör boyutlarının küçültülebilmesini sağlamıştır. IBM firması, grafen esaslı transistör üretimine 2011 yılında başlamıştır. Grafen üzerinden enerji aktarımı yapıldığı esnada ortaya çıkan elektron saçılma miktarının silikon üzerinden olana kıyasla daha az olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, grafenle üretilen transistörlerin diğer malzemelere kıyasla yaklaşık iki kat daha hızlı çalıştığı bildirilmiştir [23].



Şekil 18. Grafenin transistörde kullanımı [10].

Grafen, enerji depolama aygıtı olan bataryalarda ve süperkapasitörlerde de kullanılmaktadır. Yüksek çevrim yeteneklerine sahip bataryalarda Lityum (Li)-iyon anotta grafenin de kullanılması sayesinde, iyonlarının şarj ve deşarj esnasında anot ve katotun sağladığı ölçüden daha fazla iyon sağlanabilmektedir [10,24-25].

Shan ve ekibi (2009), grafen yüzeyinde glikoz oksidazın elektrokimyasal karakteristiğini incelemiş ve grafenin glikoz biyosensörü olarak kullanılabileceğini bildirmiştir. Grafit ile alınan voltamogramda hiçbir pik gözükmemesine karşın grafen elektrot kullanıldığında glikoz oksidazın pik verdiği gözlenmiştir (Şekil 19). Grafenin glukoza karşı olan duyarlılığı nedeniyle grafen esaslı glikoz biyosensörü üretilmiştir [3].



Şekil 19. Grafenin glikoz oksidaz ortamındaki elektrokimyasal davranışı [3].

1.6 Polimerler

Nanomalzemeler yüksek yüzey alanı ve etkili gelişmiş fonksiyonel grupları nedeniyle sensör uygulamaları için uygundur. Farklı morfolojilere sahip

nanomalzemeler uygulamaya özgü tespit özelliklerinin uyarlanmasına yardımcı olur. Bu nedenle, araştırmacılar, nanomalzemelerin farklı morfolojik yapıları ile hazırlanan sensörler ile farklı tespit prensiplerine dayanan etkili tespit platformlarına (hassasiyet ve seçicilik) odaklanmaktadır. Ayrıca, nano skaladaki malzemeler mikro skaladan daha yüksek çözünme ve daha yüksek çözünürlük sergiler. Metal nanomalzemeleri, metal / çekirdek kabuk nanomalzemeleri, metal oksit yarı-iletkenleri, karbon esaslı nanomalzemeler, grafen/grafen esaslı nanomalzemeler ve metal-organik çerçeveler gibi birçok nanomalzeme türü araştırılmıştır [26-27]. Bunların yanı sıra, biyopolimerler nedeniyle inorganik nanoparçacıkların organik bir matrise homojen dağılımını arttırır ve stabilizatör olarak kullanılırlar [28-33]. Ayrıca, polimer mukavemetini arttırmak için katkı maddesi olarak inorganik malzemeler kullanılır. Aynı matristeki biyopolimerler ve katkı maddeleri, biyo-nanokompozitlerin yığılmasında kritik bir rol oynar. Son yıllarda, düşük maliyetleri nedeniyle, çeşitli morfolojiler, yüksek yüzey alanı, biyolojik olarak bozunabilir biyo-nanokompozitler dikkat çekmektedir [34].

BÖLÜM 2. GEREÇ VE YÖNTEM

Nanomalzemelerin fizikokimyasal özellikleri, yüksek yüzey alanları ve yüzey aktif fonksiyonel grupları, sensör uygulamaları için uygun adaylar olmasını sağlar. Nanomalzemelerin farklı morfolojik yapılarıyla (nanoparçacıklar, nanoteller, nanoprizmalar, vb.) hazırlanan sensörlerle farklı tespit prensiplerine dayanan kimyasal analitlerin tespiti için etkili tespit platformlarının geliştirilmesine odaklanmışlardır. Nanomalzemeler, mikro ölçekli boyutlardaki yapılarına kıyasla daha yüksek çözünürlük sergilerler. Sudaki kirlilikleri veya ağır metalleri algılamak için metal oksit yarı-iletkenler, karbon bazlı nanomalzemeler, grafen, grafen esaslı nanomalzemeler, ve nano boyutlu metal-organik kompozitler gibi birçok nanomalzeme çeşidi araştırılmaktadır [26-27, 35-47].

Elektrokimyasal algılama yöntemi, algılanmak istenen analitin yüzeyi ile algılayıcı malzemenin yüzeyinin teması sonucu analit moleküllerinin redoks reaksiyonlarının ölçülmesini içerir [48-50].

Elektrokimyasal sensörlerin dönüştürücüleri yüksek hassasiyete sahip sensörlerin hazırlanması için son derece önemlidir. Döngüsel voltamogramların şekli, çeşitli elektrokimyasal dönüştürücü geometrileri ve deney koşulları hakkında bilgi vermektedir [51-67].

Bu tez kapsamında, öncelikle Grafen/ZnO/Polimer yapılı nanokompozit malzeme hazırlanmıştır. Grafen, Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. ZnO/Polimer yapılı nanokompozit, özgün bir sentez sürecinde ZnO nanoprizmalar elde etmek için hazırlanmıştır ve sonrasında elde edilen ZnO nanoprizma yapısına grafen katkılanmıştır. ZnO nanoprizmaların hazırlanmasında kullanmak üzere, kitre zamkı (T) ve kitosan Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Tekstil sanayiinde tekstil üretim atığı olması özelliğiyle literatürde bilinen suda kirlilik olarak ultra saf suya farklı konsantrasyonlarda ilave edilen reaktif kırmızı 35 (RR_{35}), reaktif sarı 15 (RY_{15}) ve asit siyahı 194 (AB_{194}) boyalar da satın alınmıştır. Çinkonitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_20$), buzlu asetik asit (buzul % 100, pro analizi) ve Sodyumhidroksit (NaOH) Merck firmasından satın alınmıştır. MF-Millipore™ membran filtre, Merck

firmasından satın alınmıştır. Deneylerde, suda kirlilik olarak ultra saf suya farklı konsantrasyonlarda ilave edilen reaktif kırmızı 35 (RR_{35}), reaktif sarı 15 (RY_{15}) ve asit siyahı 194 (AB_{194}) analitlerin hazırlanmasında 18.3 Mohm dirençli ultra saf su kullanılmıştır.

FR4 üzerine Kalay/Altın elektrotlara sahip 20 adet elektrokimyasal dönüştürücü ve Voltametrik Elektrokimyasal İş İstasyonu ise, Ebtro Elektronik firmasından satın alınmıştır. Algılayıcı malzeme hazırlama sürecinin ve sensör ölçümlerinin tamamı Maltepe Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü bünyesindeki Sensör ve Süperkapasitör Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

2.1 Grafen/ZnO/Polimer yapılı (Grafen katkılı ZnO Nanoprizma) Algılayıcı Malzemenin Hazırlanması

Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO nanoprizmalar, 25 °C'de (35 kHz frekans, 320 W, Sonoplus, Bandelin, Almanya) çevre dostu bir sonokimyasal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. 1. adımda; 0.1 gram Tragacanth sakızı, 25 °C'de iki saat içinde manyetik bir karıştırıcı üzerinde 50 ml deiyonize saf su içinde çözülmüştür. 2. adımda; 0.1 gram kitosan, 50 ml % 2 asetik asit içerisinde çözülmüştür. 3. adımda; hazırlanan çözeltilerin 25 ml'si alınıp karıştırılmıştır. 4. adımda; ultra saf suda 0.1 M $Zn(NO_3)2.6H_20$ ve 0.2 M NaOH hazırlanmıştır. 5. aşamada; çözeltilere $Zn(NO_3)2.6H_20$ çözeltisi ilave edilmiştir ve daha sonra 40 dakika süresince 25 °C'de sonikatörde damla damla NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında karanlıkta 24 saat bekletilmiştir. Ardından, çözeltiye katkı maddesi olarak grafen ilave edilip sonikatörde karıştırılmıştır. Sonrasında, çözelti ilk olarak 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek büyüklüğü olan zar filtrelerden geçirilmiştir. Nihai çözelti (viskozite: 1.28 cP ve pH 4), analiz edilmek üzere steril kapta 25 °C'de muhafaza edilmiştir. Elde edilen Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların yapısal ve morfolojik özellikleri, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü bünyesindeki malzeme karakterizasyon laboratuvarlarında X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron

Mikroskobu (SEM) ve Elektron Kırınım Spektroskopisi (EDS) analizleri yapılarak belirlenmiştir.

2.2 Elektrokimyasal Sensörlerin Hazırlanması ve Sensör Ölçümleri

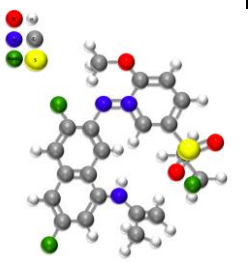
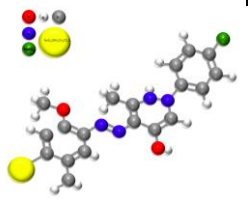
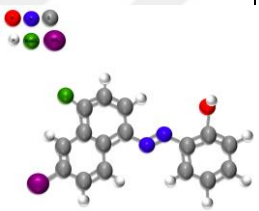
FR4 üzerine Kalay/Altın elektrotlara sahip 20 adet elektrokimyasal dönüştürücü, ultra saf su ile yıkanıp azotla kurutulduktan sonra dönel kaplama yöntemiyle dönüştürücülerin üzerine Grafen katkılı ZnO nanoprizma çözelti 1000 rpm hızda oda sıcaklığında kaplanmıştır. Böylece, elektrokimyasal dönüştürücü tabanlı Grafen katkılı ZnO Nanoprizma film esaslı elektrokimyasal sensörler hazırlanmıştır. 9 analitin ve referans olarak ultra saf suyun algılanmasına yönelik sensör ölçümleri Voltametrik Elektrokimyasal İş İstasyonu (Şekil 20) kullanılarak yapılmıştır. Tekstil sanayii atığı olarak literatürde bilinen reaktif kırmızı 35 (RR_{35}), reaktif sarı 15 (RY_{15}) ve asit siyahı 194 (AB_{194}) boyalar ultra saf suya karıştırılarak 25 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlu 9 analit hazırlanmıştır. Tekstil sanayii atığı olarak literatürde bilinen reaktif kırmızı 35 (RR_{35}), reaktif sarı 15 (RY_{15}) ve asit siyahı 194 (AB_{194}) boyaların 3 boyutlu (3D) yapıları ve özellikleri Şekil 21'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 20. (a) FR4 üzerine Kalay/Altın elektrotlara sahip elektrokimyasal dönüştürücü, (b) Grafen katkılı ZnO Nanoprizma film esaslı elektrokimyasal sensör.

Boya	Moleküler Formülü	3 Boyutlu Model Yapı	Molar Kütle (g mol^{-1})	λmax (nm)

Reaktif Kırmızı 35	$C_{12}H_{18}N_3Na_3O_{14}S_4$		732.94	536
Reaktif Sarı 15	$C_{20}H_{20}N_4Na_2O_{11}S$		634.57	420
Reaktif Siyah 194	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$		461.38	233

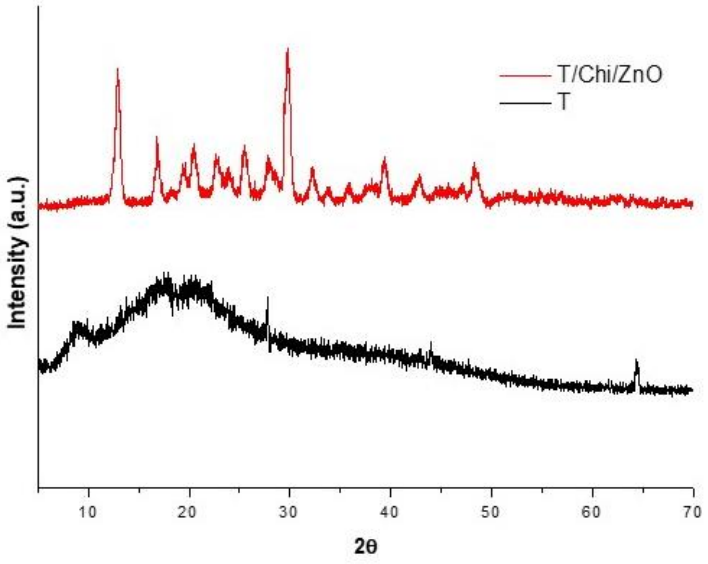
Şekil 21. Tekstil sanayi atığı olarak literatürde bilinen reaktif boyaların 3 boyutlu yapıları ve özellikleri.

Çalışma elektrotunun potansiyeli zamanla doğrusal olarak değişmesi istenirken referans elektrotun ise sabit bir potansiyelde bırakılması tercih edilmiştir. Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasına potansiyel uygulanmıştır. Akım, çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında ölçülmüştür. Tüm elektrokimyasal sensör ölçümleri için 3-elektrotlu elektrokimyasal dönüştürücüler üzerine algılayıcı malzemenin kaplandığı sensörler kullanılmıştır. Sensör ölçümleri, Ebtro Voltametrik Elektrokimyasal İş İstasyonu kullanılarak, sensörler döngüsel voltametrik yöntemle 50 mV/s tarama hızında [-1, +1] V aralığında gerilim uygulanarak yapılmıştır. Sensörlerin I-V karakteristikleri elde edilerek test sonuçları değerlendirilmiştir. Sensörlerin tekrarlanabilirlikleri de araştırılmıştır. Sensörlerin kararlılıkları ise birer haftalık periyotlarla sensör ölçümleri yapılarak test edilmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE YORUMLAR

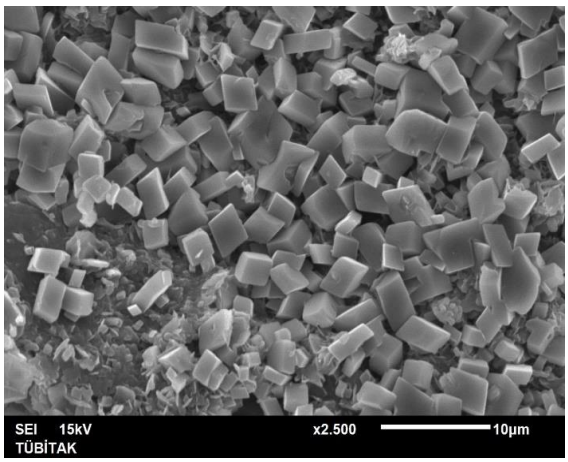
3.1 Grafen katkılı ZnO Nanoprizmaların Yapısal Analiz Bulguları ve Yorumları

Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların kristal özellikleri yapısal analizi X-Işını Kırınımı (XRD) analiziyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 22).

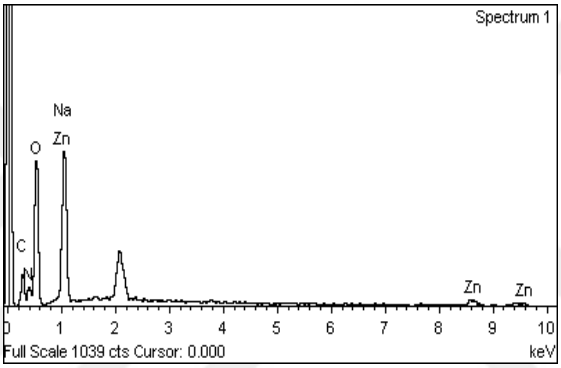


Şekil 22. Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların XRD analizi.

Şekil 22'de görüldüğü gibi, XRD analizine göre, Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 13^0$, $31^{0'}$da güçlü pikler gözlenmiştir. Deneylerde, Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların ince filminin kristal yapılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hazırlanan Grafen/Kitre zamkı/Kitosan/ZnO yapılı Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların SEM ve EDX analizleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde JEOL-SEM-EDX cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 23).



(a)



(b)

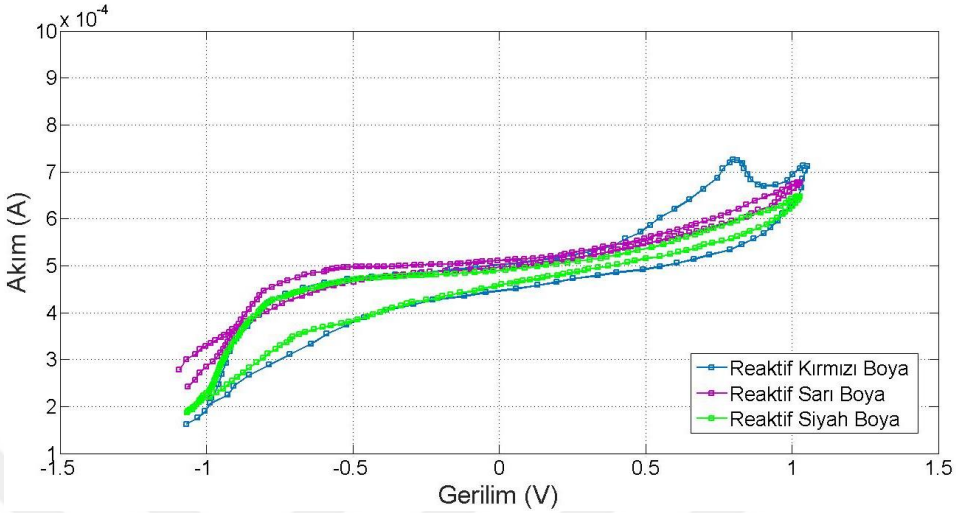
Şekil 23. (a) Grafen katkılı ZnO nanoprizmalarının SEM görüntüsü ve (b) EDS analizi.

Grafen katkılı ZnO nanoprizmalarının SEM görüntüsü ve EDS analizi, malzemelerin nanoprizma boyutlarında olduğunu, Zn, O, C atomlarından olştuğunu doğrulamaktadır. Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların hazırlanışında kullanılan polimer matrisi (Tragacanth sakız/kitosan), ZnO'nun redoks reaksiyonu için daha yüksek reaktiviteye sahip nanoprizmalar şeklinde büyümesine yardımcı olan geniş yüzey alanını sağlamıştır. ZnO'nun, Tragacanth sakız/kitosan polimer matrisindeki homojen dağılımı, bu nanokompozit yapının iletkenliğini ve kararlılığını artırmıştır.

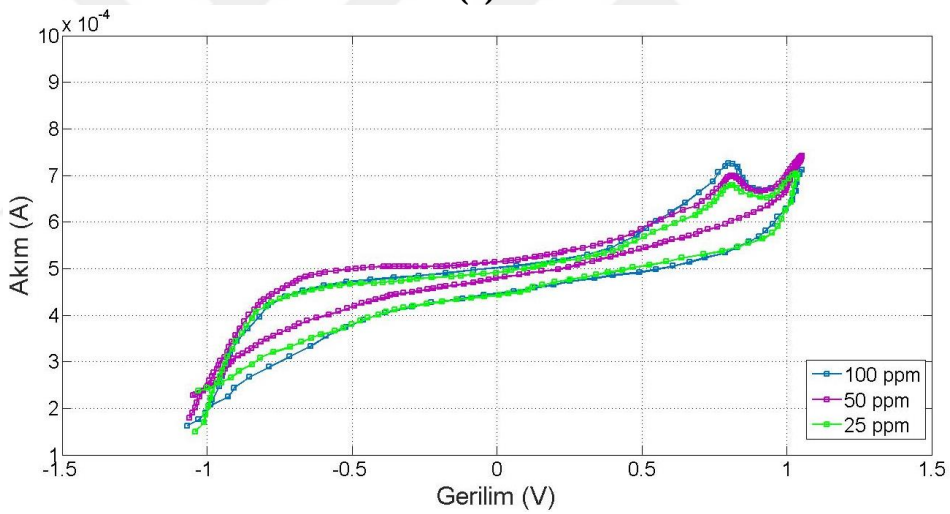
3.2 Hazırlanan Elektrokimyasal Sensörlerin Test Bulguları ve Yorumlar

Sensör ölçümleri, Ebtro Voltametrik Elektrokimyasal İş İstasyonu kullanılarak, sensörlere döngüsel voltametrik yöntemle 50 mV/s tarama hızında [-1, +1] V aralığında

gerilim uygulanarak yapılmıştır. Sensörlerin I-V karakteristikleri elde edilerek test sonuçları değerlendirilmiştir (Şekil 24).



(a)



(b)

Şekil 24. (a) Ultra saf su içinde 100 ppm konsantrasyonlu reaktif kırmızı boya, reaktif sarı boya ve reaktif siyah boyanın I-V karakteristiği, ve (b) Ultra saf su içinde [25-100] ppm konsantrasyonlu reaktif kırmızı boyanın I-V karakteristiği.

Şekil 24'de görüldüğü üzere, ölçülen akım tepkileri, altın elektrotlu dönüştürücülerin yüzeyinde tüm döngü boyunca reaktif boya analitlerinin oksidasyonundan veya indirgenmesinden kaynaklanmıştır. Ölçümlerdeki akım pikleri, Grafen katkılı ZnO nanoprizmalar ile tekstil sanayiinde atık olarak bilinen reaktif boyaların suda düşük konsantrasyonda bulunmasında dahi redoks reaksiyonu

vermesinden kaynaklanmıştır. Ölçüm sonuçları, Grafen katkılı ZnO nanoprizmaların, suda kirlilik olarak bulunan reaktif kırmızı boyaya diğer boyalara kıyasla daha da duyarlı olduğunu göstermiştir. Bu ölçümler, hazırlanan elektrokimyasal sensörlerin aynı zamanda seçicilik özelliğini de göstermektedir. Bu durum, reaktif kırmızı 35 boyanın çok daha fazla sayıda SO_3 bileşiğine sahip olmasıyla açıklanabilmiştir (Denklem 3.1-3.3).

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn0 \quad (3.1)$$

$$SO_3^{-2} + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 2H^{+} + 2e^{-} \quad (3.2)$$

$$Zn^{+2} + SO_3^{2} + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + Zn0 + 2H^{+} \quad (3.3)$$

Reaktif kırmızı boya molekülleriyle indirgenme-yükseltgenme redoks reaksiyonları vermesindan kaynaklanan pikler, 25 ppm konsantrasyonlu analitte daha düşük akım pikiyle gözlenirken, 100 ppm konsantrasyonlu analitte daha yüksek akım pikiyle gözlenmiştir. Sudaki reaktif kırmızı boya moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça, redoks reaksiyonları artmıştır ve bununla birlikte hazırlanan elektrokimyasal sensörlerin de duyarlılığı artmıştır. Hazırlanan sensörlerin sudaki boya kirliliğini algılama limiti 25 ppm'dir. Hazırlanan elektrokimyasal sensörler, sudaki boya kirliliklerini 1 dakika süre içinde algılayabildikleri için "hızlı sensör" özelliği taşımaktadırlar. Sensörlerin tekrarlanabilirlikleri de araştırılmıştır. Sensörlerin kararlılıkları ise birer haftalık periyotlarla sensör ölçümleri yapılarak test edilmiştir. Sudaki reaktif boyaların olduğu aynı konsantrasyonlardaki aynı analitlerle yapılan ölçümlerde, akım piklerinin birkaç hafta sonra da değişmediği gözlenmiştir. Ölçümler, hazırlanan sensörlerin kararlılığını göstermiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, su kalitesinin belirlenmesi amacıyla ultra saf su içinde tekstil atığı olarak bilinen reaktif boyaların tespiti için Grafen katkılı ZnO nanoprizma esaslı elektrokimyasal sensörler hazırlanıp sensör ölçümleri yapılarak yorumlanmıştır.

Grafen, ZnO ve polimer matrisin nanoyapı içindeki birbirini tamamlayıcı özellikleri, sensörlerin elektrokimyasal performansı arttırmak için sinerjistik bir etki oluşturmuştur ve sensörlerin kararlı olmasını da sağlamıştır.

Yapılan sensör ölçümleri sonucunda, hazırlanan Grafen katkılı ZnO nanoprizma esaslı elektrokimyasal sensör kitinin suda [25-100] ppm konsantrasyonda bulunan tekstil atığı reaktif boyaları 1 dakika süre içinde algıladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bu tez kapsamında hazırlanan Grafen katkılı ZnO nanoprizmalar özgün bir hazırlama yöntemiyle üretilmiştir ve literatürde bir ilktir.

Bu tez kapsamında hazırlanan Grafen katkılı ZnO nanoprizma esaslı elektrokimyasal sensör kiti literatürde bir ilktir.

Bu tez kapsamında hazırlanan Grafen katkılı ZnO nanoprizma esaslı elektrokimyasal sensör kitinin suda [25-100] ppm konsantrasyonda bulunan tekstil atığı reaktif boyaları 1 dakika süre içinde algılayabilmesi, sensörlerin tekrarlanabilir olması, kararlı olması ve seçici olması, suyun kalitesini belirleyen sensör hazırlanması açısından sensör teknolojileri literatürüne bir kazanım sağlayacaktır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, IntechOpen Yayınevi tarafından Advanced Functional Materials isimli kitapta Mayıs 2020 tarihinde bir kitap bölümü olarak yayınlanmıştır.

KAYNAKÇA

[1] Erdem, A.K. (1996). Elektrokimyasal Sensörlerin Tasarımı ve Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi), 5.

[2] Rezalou, S. (2019). SnO, ZnO ve SnO/ZnO Kompozit Nano Yapılarının Elektrokimyasal Sentezi: Kapasitif, Fotoakım ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora Tezi), 1-38.

[3] Doğan, Ö .H. (2014). Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve
Metal-Grafen Kompozit Sentezi (Yüksek Lisans Tezi), 3-37.

[4] Ekşin, E. (2013). Dna ve Protein Analizine Yönelik Elektrokimyasal Sensörlerin Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi), 6-18.

[5] Baytak, K.A. (2009). Elektrokimyasal Sensörlerin Analitik Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi), 5-17.

[6] Perçin, S. (2008). Bazı Sülfonamitler İçin Elektrokimyasal ve Kromogratif Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), 39.

[7] Huang, C. Y. (2017). Design and Implementation of Potentiostat with Standalone Signal Generator for Vanillylmandelic Acid Biosensors. Sensors and Materials, 29(6), 619–628. http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2017.1461

[8] Toros, M. (2011). Fren Balatalarının Nano Malzemelerin Kullanımının Frenleme Performasına Etkilerinin Deneysel Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi), 34-35.

[9] Taşçıoğlu, M. E. (2018). α-Fe2O3, ZnO ve Hibrit (α-Fe2O3/ ZnO) Nano Partikül Takviyeli Pmma Kompozit Malzeme Üretimi , Optik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), 15.

[10] Yavuz, Ç. (2017). Grafen/Karbon Nanotüp Takviyeli Sol - Jel ZnO Kompozit Malzemesinin Üretimi, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), 25-27.

[11] Yeşiltepe, D. (2017). NiO/ZnO ve NiO/ZnO/Al2O3 Nanokompozi Partiküllerin Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemiyle Üretimi (Yüksek Lisans Tezi), 10.

[12] Wood, A., Giersig, M., & Hilgendorff, M., (2003). Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition. Aust. J. Chem., 56, 1051-1057.

[13] Hardal, G. (2015). Çeşitli Oksit Bileşiklerinin Çinko Oksitin Mikro Yapı Özelliklerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi), 6.

[14] Aba, Z. (2018). ZnO: Mg İnce Filminin Fiziksel Özellikleri ve Al/n-ZnO:Mg /p-Si Eklem Diyotun Uygulaması (Yüksek Lisans Tezi), 3-4.

[15] Gupta, T.K. (1990). Applications of zinc oxide varistors. J. Am. Ceram. Soc., 73, 1817-1840.

[16] Ohtomo, A., Kawasaki, M., & Sakurai, Y. (1998). Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE. Materials

Science and Engineering (B), 54, 24-28.

[17] Seiyama, T. (1962). Kato, A., Fujiishi, K. ve Nagatani, N., A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem., 34*, 1502.

[18] Watson, J., & Ihokura, K. (1999). Gas-Sensing Materials. *MRS Bulletin, 24*(6), 14-17. doi:10.1557/S0883769400052453.

[19] Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W., & Steiner, T. (2005). Recent progress in processing and properties of Zn. *Progress in Materials Science, 50*, 293-340.

[20] Pierson H. (1992). *Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications*. New Jersey, USA: Noyes Publication.

[21] Karaduman, I. (2013). *Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi).

[22] Taşaltın, N. (2010). Palladyum, Niobyum, Tantalyum Nanotellerin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin incelenmesi (Doktora Tezi).

[23] Arseven, M. (2011). Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi (Yüksek Lisans Tezi), 1-37.

[24] 8 Mayıs 2017. http://elektronikvearduino.blogspot.com.tr/2015/12/grafen-1-grafen-karbon-atomunun-bal.html adresinden alınmıştır.

[25] Adams, J., & Pendlebury, D. (2011). *Global Research Report Materials Science and Technology*. UK: Thomsons Reuters.

[26] Hou, S. C., Zhang, A. Y., & Su, M. (2016). Nanomaterials for biosensing applications. *Nanomaterials, 6*(58).

[27] Rowland, C. E., Brown, C. W., Delehanty, J. B., & Medintz, I. L. (2016). Nanomaterial-based sensors for the detection of biological threat agents . *Mater. Today*, 19, 464-477.

[28] SoYoon, S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B., & Kim, S. J. (2014). Novel Cu/CuO/ZnO hybrid hierarchical nanostructures for non-enzymatic urea sensor application. *J. Electroanal. Chem., 717*, 90-5.

[29] Zhang, K., Xu, J., Wang, K.Y., Cheng, L., Wang, J., & Lıu, B. (2009). Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. Polym. *Degrad. Stabil*., *94*(12), 2121-2127.

[30] Jayakumar, R., Prabaharan, M., Reis, R.L., & Mano, J. F. (2005). Graft copolymerized chitosan-present status and applications. Carbohydr. *Polym*., *62*(2), 142-158.

[31] Joerger, R.D. (2007). Antimicrobial films for food applications: a quantitative analysis of their effectiveness. Packag. *Technol. Sci*., *20*(4), 231-273.

[32] Vıswanathan, N., & Meenakshı, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. J. Hazard. *Mater*., *178*(1-3), 226-232.

[33] Huleıhel, M., Pavlov, V., & Erukhımovıtch, V. (2009). The use of FTIR microscopy for the evaluation of anti-bacterial agents activity. J. Photochem. Photobiol. *B: Biol., 96*, 17-23.

[34] Luo, L., Zhu, L., & Wang, Z. (2012). Nonenzymatic amperometric determination of urea by CuO nanocubes–graphene nanocomposite modified electrode. *Bioelectrochemistry, 88*, 156-163.

[35] Saravanakumar, B., & Kim, S. J. (2014). Growth of 2D ZnO nanowall for energy harvesting application. *J. Phys. Chem. C, 118*, 8831-8836.

[36] He, J. H., Hsin, C. L., Liu, J., Chen, L. J., & Wang, Z. L. (2007). Piezoelectric gated diode of a single ZnO nanowir. Adv. *Mater., 19*, 781-4.

[37] Purusothaman, Y., Alluri, N. R., Chandrasekhar, A., & Kim, S. J. (2017). Elucidation of the unsymmetrical effect on the piezoelectric and semiconducting properties of Cd-doped 1D-ZnO nanorods. *J. Mater. Chem. C, 5*, 415-26.

[38] Ramadoss, A., & Kim, S. J. (2013). Facile preparation and electrochemical characterization of graphene/ZnO nanocomposite for supercapacitor application. *Mater. Chem. Phys.,140*, 405-11.

[39] Brozek, C. K., Zhou, D., Liu, H., Li, X., Kittilstved, K. R., & Gamelin, D. R. (2018). A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological application. *Nano Lett., 18*, 3297-302.

[40] Pullagurala, V. L. R., Adisa, I. O., Rawat, S., Kim, B., Barrios, A. C., Velo, I. A. M., Viezcas, J. A. H., Videa, J. R. P., & Torresdey, J. L. G. (2018). Finding the conditions for the beneficial use of ZnO nanoparticles towards plants-A review. Environ. *Pollut. Environ., 241*, 1175-81.

[41] Theerthagiri, J., Chandrasekaran, S., Sunitha, S., Elakkiya, V., Nithyadharseni, P., Senthil, R. A., Maiyalagan, T., & Kim, H. S. (2018). Recent developments of metal oxide based heterostructures for photocatalytic applications towards environmental remediation. *J. Solid State Chem., 267*, 35-52.

[42] Theerthagiri, J., Karuppasamy, K., Durai, G., Sarwar, Rana, A. H., Arunachalam, P., Sangeetha, K., Kuppusami, P., & Kim, H. S. (2018). Recent advances in metal chalcogenides (MX; X= S, Se) nanostructures for electrochemical supercapacitor applications: a brief review. *Nanomaterials, 8*, 256.

[43] Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J. Alloys Compd., 727*, 792-820.

[44] SoYoon, S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B., & Kim, S. J. (2014). Novel Cu/CuO/ZnO hybrid hierarchical nanostructures for non-enzymatic glucose sensor application. *J. Electroanal. Chem. 717*, 90-5.

[45] Alam, U., Khan, A., Raza, W., Khan, A., Bahnemann, D., & Muneer, M. (2017). Highly efficient Y and V co-doped ZnO photocatalyst with enhanced dye sensitized visible light photocatalytic activity. *Catal. Today, 284*, 169-78.

[46] Mohan, R., Krishnamoorthy, K., & Kim, S. J. (2012). Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods. *Solid State Commun., 152*, 375-80.

[47] Theerthagiri, J., Senthil, R. A., Senthilkumar, B., Polu, A. R., Madhavan, J., & Ashokkumar, M. (2017). Recent advances in MoS2 nanostructured materials for energy and environmental applications–a review. *J. Solid State Chem., 252*, 43-71.

[48] Wang, X. S., Zhang, J. B., He, Y., Wang, L. Y., Liu, L., Wang, H., Guo, X. X., & Lian, H. W. (2016). Porous Nd-doped In2O3 nanotubes with excellent formaldehyde sensing properties. *Chem. Phys. Lett., 658*, 319-323.

[49] Stradiotto, N. R., Yamanaka, H., & Zanoni, M. V. B. (2003). Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *J. Braz. Chem. Soc., 14*, 159-173.

[50] Wang, Q., Zheng, J. B., & Zhang, H. F. (2012). A novel formaldehyde sensor containing AgPd alloy nanoparticles transducerposited on an ionic liquid-chitosan composite film. *J. Electroanal. Chem., 674*, 1-6.

[51] Švancara, I., Vytřas, K., Kalcher, K., Walcarius, A., & Wang, J. (2009). Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50- years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis, 21*, 7-28.

[52] Zima, J., Švancara, I., Barek, J., & Vytřas, K. (2009). Recent advances in electroanalysis of organic compounds at carbon paste electrodes. *Crit Rev Anal Chem., 39*, 204-227.

[53] Vyskocil, V., & Barek, J. (2009). Mercury Electrodes–Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis. *J. Crit Rev Anal Chem., 39*, 189-203.

[54] Stetter, J. R., & Li, J. (2008). Amperometric gas sensors - A review. *Chem Rev., 108*, 352-366.

[55] Yogeswaran, U., & Chen, S. M. (2008). A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material. *Sensors, 8*, 290-313.

[56] Mays, D. E., & Hussam, A. (2009). Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment -a review. *Anal Chim Acta, 646*, 6-16.

[57] Bobrowski, A., Królicka, A., & Zarębski J. (2009). Characteristics of voltammetric determination and speciation of chromium–a review. *Electroanalysis, 12*, 1449-1458.

[58] Amatore, C., Oleinick, A., & Svir, I. (2008). Theoretical analysis of microscopic ohmic drop effects on steady-state and transient voltammetry at the disk microelectrode: a quasi-conformal mapping modeling and simulation. *Anal Chem., 80*, 7947-7956.

[59] Amatore, C., Oleinick, A. I., & Svir, I. (2009). Numerical simulation of diffusion processes at recessed disk microelectrode arrays using the quasi-conformal mapping approach. *Anal Chem., 81*, 4397-4405.

[60] Guo, J.D., & Lindner, E. (2009). Cyclic Voltammograms at Coplanar and Shallow Recessed Microdisk Electrode Arrays: Guidelines for Design and Experiment. *Anal Chem., 81*, 130-138.

[61] Douglass, E. F., Driscoll, P. F., Liu, D. L., & Burnham, N. A. (2008). Effect of electrode roughness on the capacitive behavior of self-assembled monolayers. Lambert, C.R., McGimpsey, *W.G. Anal Chem., 80*, 7670-7677.

[62] Menshykau, D., & Compton, R.G. (2008). The influence of electrode porosity on diffusional cyclic voltammetry. *Electroanalysis, 20*, 2387-2394.

[63] Bae, J.H., Lim, Y.R., Jung, W., Silbey, R.J., & Sung, J. (2009). Practical Model for Imperfect Conductometric Molecular Wire Sensors. *Anal Chem., 81*, 578-583.

[64] Lee, C.Y., & Bond, A.M. (2009). Evaluation of levels of defect sites present in highly ordered pyrolytic graphite electrodes using capacitive and faradaic current components derived simultaneously from large-amplitude fourier transformed ac voltammetric experiments. *Anal Chem., 81*, 584-594.

[65] Sheth, D.B., Diefes, R., & Gratzl, M. (2009). Spatially averaging electrodes. *Anal Chem., 81*, 2129-2134.

[66] Ogurtsov, V.I., Beni, V., Strutwolf, J., & Arrigan, D.W.M. (2009). Study of the Effects of Nonlinear Potential Sweeps on Voltammetry. *Electroanalysis, 21*, 68-76.

[67] Rajendra, N. G., Vinod, K. G., Neeta, B., & Ram, A. S. (2008). Electrochemical sensor for the determination of dopamine in presence of high concentration of ascorbic acid using a Fullerene- C60 coated gold electrode. *Electroanalysis, 20*(7), 757-764.